

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office 3-1302

出 願 年 月 日

Date of Application: 2001年 1月29日

出 願 番 号

Application Number: 特願2001-019556

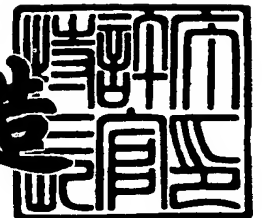
出 願 人

Applicant(s): 松下電器産業株式会社

2001年12月21日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3109849

【書類名】 特許願

【整理番号】 2205020070

【提出日】 平成13年 1月29日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 10/40

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

    【氏名】 上田 敦史

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

    【氏名】 岩本 和也

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

    【氏名】 尾浦 孝文

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

    【氏名】 芳澤 浩司

【特許出願人】

    【識別番号】 000005821

    【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100097445

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 岩橋 文雄

【選任した代理人】

【識別番号】 100103355

【弁理士】

【氏名又は名称】 坂口 智康

【選任した代理人】

【識別番号】 100109667

【弁理士】

【氏名又は名称】 内藤 浩樹

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 011305

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9809938

【書類名】 明細書

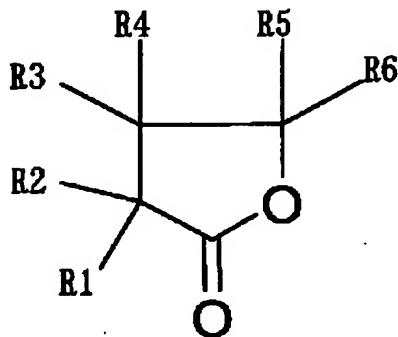
【発明の名称】 非水電解質二次電池

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 環状カルボン酸エステル及び炭素－炭素不飽和結合を少なくとも一つ有する環状炭酸エステル及び不飽和結合を有しない環状炭酸エステルを含有する非水溶媒に溶質を溶解させた電解液を用いる非水電解質二次電池。

【請求項 2】 前記環状カルボン酸エステルが、 $\gamma$ －ブチロラクトン及び $\gamma$ －ブチロラクトンの誘導体（化 1）（R 1～R 6 は独立であって、それぞれ水素、ハロゲン、または炭素数 1～6 のアルキル基、アセチル基から選ばれる官能基）からなる群より選択される少なくとも一種類である請求項 1 記載の非水電解質二次電池。

【化 1】



【請求項 3】 請求項 2 に記載の $\gamma$ －ブチロラクトンの誘導体が $\gamma$ －バレロラクトンであることを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項 4】 前記炭素－炭素不飽和結合を少なくとも一つ有する環状炭酸エステルがビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、ジビニルエチレンカーボネートからなる群より選択される少なくとも一種類である請求項 1 記載の非水電解質二次電池。

【請求項 5】 前記不飽和結合を有しない環状炭酸エステルがプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネートからなる群より選択される少なくとも一種類である請求項 1 記載の非水電解質二次電池。

【請求項 6】 前記環状カルボン酸エステルが $\gamma$ －ブチロラクトン、 $\gamma$ －バレ

ロラクトンからなる群より選択される少なくとも一種類であり、前記炭素－炭素不飽和結合を少なくとも一つ有する環状炭酸エステルがビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、ジビニルエチレンカーボネートからなる群より選択される少なくとも一種類であり、前記不飽和結合を有しない環状炭酸エステルがプロピレンカーボネート、エチレンカーボネートからなる群より選択される少なくとも一種類である請求項 1 記載の非水電解質二次電池。

【請求項 7】 請求項 1 に記載の電解質が鎖状炭酸エステルを含有することを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項 8】 請求項 6 に記載の鎖状炭酸エステルがジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネートからなる群より選択される少なくとも一種類であることを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項 9】 請求項 1 に記載の電解質がグライム類を含有することを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項 10】 請求項 9 に記載のグライム類がジグライム、トリグライム、テトラグライムからなる群より選択される少なくとも一種類であることを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項 11】 正極活物質がリチウム含有遷移金属酸化物であり、負極材料が黒鉛である請求項 1 ～ 9 のいずれかに記載の非水電解質二次電池。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

#### ・【発明の属する技術分野】

本発明は、非水電解質二次電池の、特に低温環境下における充放電特性の改良を目的とした非水系電解液の溶媒の改良に関するものである。

##### 【0002】

#### 【従来の技術】

近年、パソコンおよび携帯電話等の電子機器の小型軽量化、コードレス化が急速に進んでおり、これらの駆動用電源として高エネルギー密度を有する二次電池が要求されている。中でもリチウムを活物質とする非水電解質二次電池は高電圧、高エネルギー密度を有する電池として期待が大きい。従来、この電池には負極

に金属リチウム、正極に二硫化モリブデン、二酸化マンガン、五酸化バナジウムなどが用いられ、3 V級の電池が実現されていた。

## 【0003】

しかしながら、負極に金属リチウムを用いた場合、充電時に樹枝状（デンドライト状）リチウムの析出が起こり、充放電の繰り返しとともに極板上に堆積した樹枝状リチウムが、極板から遊離し、電解液中を浮遊し、正極と接触して微少短絡を起こす結果、充放電効率が100%未満となり、サイクル寿命が短くなるという問題があった。また、樹枝状リチウムは表面積が大きく、反応活性が高いため、安全面に課題を有していた。

## 【0004】

この課題を解決すべく、最近では金属リチウムにかえて炭素材を用い、正極に $\text{LiCoO}_2$ や $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 等のリチウムに対して4 V級の電圧を示すリチウム含有遷移金属酸化物を用いたリチウムイオン二次電池の研究が精力的にすすめられ、すでに商品化されている。この電池では負極においてリチウムは炭素中にイオンとして吸蔵された状態で存在するため、従来の金属リチウムを用いた負極でみられた樹枝状リチウムは析出せず、安全面で極めて高い信頼性を確保することができた。

## 【0005】

以上のように非水電解質二次電池、特にリチウムイオン二次電池では正極、負極の特性ももちろん重要であるが、良好な特性を得るためにはリチウムイオンの移送を担う非水電解液の特性も重要である。この非水電解液を構成する非水溶媒としては、通常、電解質の溶解性の高い高誘電率溶媒と低粘性溶媒を組み合わせ用いている。この理由は以下の通りである。高誘電率溶媒は粘度が高く、イオン移送が非常に遅い。そこで粘度を下げ、イオンの移送能力を高めるために低粘性溶媒を併用している。例えば高誘電率溶媒であるエチレンカーボネート（EC）などの環状カーボネートと低粘性溶媒であるジメチルカーボネート（DMC）、ジエチルカーボネート（DEC）、エチルメチルカーボネート（EMC）等の鎖状カーボネートを混合してなる電解液は高い導電率を得られ、従来より汎用されている。しかしながら、ECは凝固点が38℃付近と高く、単独で用いる場

合、凝固点は溶質との混合による凝固点降下を見込んでもせいぜい 0℃程度までしか下がらず、上記のように低粘性でかつ低凝固点の溶媒と混合することにより低温特性を確保している。しかし、混合溶媒においても、ECを含有していることからその影響は少なからず残り、十分な低温特性が確保できていないのが現状である。

## 【0006】

そこで、環状カルボン酸エステルであるラクトン系溶媒を用いた電解液が提案されている（特開平 1 1 - 0 9 7 0 6 2 号公報）。ラクトン系溶媒は凝固点が - 4 5℃と低く、かつ高誘電率を有していることからリチウムイオン二次電池には非常に好ましい溶媒である。

## 【0007】

## 【発明が解決しようとする課題】

ところが、ラクトン系溶媒の一つである  $\gamma$ -ブチロラクトン（GBL）は、負極上で還元分解されやすく、電池内で大量の分解ガスが発生するという問題がある。そこで、GBLの負極上での還元分解を抑制するため、GBLを含む電解液に負極上に皮膜を形成する添加剤として知られているビニレンカーボネート（VC）を添加して電池を作製したが、その電池を高温条件下に一定時間放置した場合、充放電特性が著しく低下する現象が認められた。これは熱により負極上でのVCの分解が促進されて負極上に過剰の皮膜が形成される結果、負極へのリチウムイオンの挿入、脱離がスムーズに行われなくなり、高温条件下に一定時間放置した後の電池の充放電特性が著しく低下したと考えられる。

## 【0008】

本発明は、このような課題を解決し、特に低温時の充放電特性に優れ、且つ電池を高温条件下に一定時間放置した後も良好な充放電特性を示す非水電解質二次電池を提供するものである。

## 【0009】

## 【課題を解決するための手段】

上記課題を解決すべく、本願発明者らが鋭意検討を重ねた結果、ラクトン系溶媒に代表される環状カルボン酸エステルに炭素－炭素不飽和結合を少なくとも一

つ有する環状炭酸エステルを含有させた電解液に、さらに不飽和結合を有しない環状炭酸エステルを含有させることで、低温時の充放電特性に優れ、且つ電池を高温条件下に一定時間放置した後も良好な充放電特性を示す非水電解液が得られることを見い出した。上記非水電解液が優れた電池特性を示す理由を以下に示す。炭素－炭素不飽和結合を有する環状炭酸エステルは不飽和結合部が非常に重合しやすいため、負極上で連鎖的に重合反応を起こし、迅速に負極上に緻密で強固な皮膜を形成する。この皮膜が負極上に形成され、リチウムイオン周囲の溶媒分子の挿入を阻止する物理的バリアーとなる結果、負極での環状カルボン酸エステルの還元分解が抑制される。ところが、環状カルボン酸エステルに炭素－炭素不飽和結合を少なくとも一つ有する環状炭酸エステルを含有させた電解液を用いて作製した電池を高温条件下に一定時間放置した場合、熱により負極上での炭素－炭素不飽和結合を有する環状炭酸エステルの分解が促進されて負極上に過剰の皮膜が形成される。その結果、負極へのリチウムイオンの挿入、脱離がスムーズに行われなくなり、電池の充放電特性が著しく低下するという問題がおこる。そこで、さらに不飽和結合を有しない環状炭酸エステルを含有させることにより、高温条件下での炭素－炭素不飽和結合を少なくとも一つ有する環状炭酸エステルの過剰の重合反応を抑制することができる。ECやPC等の不飽和結合を有しない環状炭酸エステルはVC等の炭素－炭素不飽和結合を有する環状炭酸エステルと同様に負極上で還元分解されて分解生成物による皮膜を形成するが、PCやECは炭素－炭素不飽和結合を有しないため、不飽和結合の重合反応で皮膜を形成するVC等比べて皮膜の形成が非常に遅い。VCの連鎖的な重合反応の途中にPCやECが結合した場合、その部位の反応が非常に遅くなり、高温条件下でのVCの過剰な重合反応が抑制される結果、高温条件下に一定時間放置した後も良好な充放電特性を有する電池が実現できる。

#### 【0010】

##### 【発明の実施の形態】

本発明の具体的な実施の形態を以下に説明する。本発明の非水電解質二次電池はその内部に、高誘電率を有し低温環境下での充放電特性に優れた環状カルボン酸エステル及び炭素－炭素不飽和結合を少なくとも一つ有する環状炭酸エステル



及び不飽和結合を有しない環状炭酸エステルを含有することとする。

【0011】

なお、環状カルボン酸エステルとしては、 $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\gamma$ -バレロラクトン、 $\alpha$ -アセチル- $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\alpha$ -メチル- $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\beta$ -メチル- $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\alpha$ -アングリカラクトン、 $\alpha$ -メチレン- $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\gamma$ -ヘキサノラクトン、 $\gamma$ -ノナノラクトン、 $\gamma$ -オクタノラクトン、 $\gamma$ -メチル- $\gamma$ -デカノラクトン等が挙げられる。

【0012】

炭素-炭素不飽和結合を少なくとも1つ有する環状炭酸エステルとしては、ビニレンカーボネート (VC)、3-メチルビニレンカーボネート、3,4-ジメチルビニレンカーボネート、3-エチルビニレンカーボネート、3,4-ジエチルビニレンカーボネート、3-プロピルビニレンカーボネート、3,4-ジプロピルビニレンカーボネート、3-フェニルビニレンカーボネート、3,4-ジフェニルビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート (VEC)、ジビニルエチレンカーボネート (DVEC) が挙げられ、これらの化合物はその一部をフッ素で置換されていてもよい。

【0013】

不飽和結合を有しない環状炭酸エステルとしてはプロピレンカーボネート (PC)、エチレンカーボネート (EC)、ブチレンカーボネート (BC) 等が挙げられ、これらの化合物はその一部をフッ素で置換されていてもよい。

【0014】

なお、上記炭素-炭素不飽和結合を少なくとも一つ有する環状炭酸エステルの含有量は0.5～20体積%であることが好ましく、不飽和結合を有しない環状炭酸エステルの含有量は0.1～20体積%であることが好ましい。

【0015】

さらに、上記電解液は鎖状カーボネートを含有していることで粘度が低下し、低温時の充放電特性をさらに向上させることが出来る。前記鎖状カーボネートとしては、ジメチルカーボネート (DMC)、エチルメチルカーボネート (EMC)、ジエチルカーボネート (DEC) 等が挙げられる。

## 【0016】

また、上記非水溶媒に溶解させる電解質は、本発明では特に限定されず、非水電解液二次電池で通常用いられているものがいずれも使用できる。具体的には、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiB}[\text{C}_6\text{F}_3(\text{CF}_3)_{2-3}, 5]_4$ 、 $\text{LiPF}_a(\text{C}_b\text{F}_{2b+1})_{6-a}$  (aは1から5の整数、bは1以上の整数である)、 $\text{LiPF}_c(\text{C}_d\text{F}_{2d+1}\text{SO}_2)_{6-c}$  (cは1から5の整数、dは1以上の整数である)、 $\text{LiBF}_e(\text{C}_f\text{F}_{2f+1})_{4-e}$  (eは1から3の整数、fは1以上の整数である)、 $\text{LiBF}_g(\text{C}_h\text{F}_{2h+1}\text{SO}_2)_{4-g}$  (gは1から3の整数、hは1以上の整数である)等が使用できる。

## 【0017】

一方、上記非水電解液を用いた電池の正極、負極としては、通常この種の非水電解液二次電池で用いられるものが使用される。まず正極材料としては、電池容量を向上させ、エネルギー密度を高める点から、リチウムと一種以上の遷移金属を含有する複合酸化物（リチウム含有遷移金属複合酸化物）を主体とすることが好ましい。例えば $\text{Li}_x\text{MO}_2$ （式中、Mは1種以上の遷移金属を表し、xは電池の充放電状態により異なり、通常 $0.05 \leq x \leq 1.10$ である）で表されるリチウム含有遷移金属複合酸化物を主体とする活物質が適している。この $\text{Li}_x\text{MO}_2$ において、遷移金属MはCo、Ni、Mnの少なくとも一種であることが好ましい。この他、リチウム含有遷移金属複合酸化物としては $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ で表されるものを用いてもよいが、本願発明では特に限定されない。

## 【0018】

また負極材料としては、金属リチウム、リチウムをドーブ・脱ドーブすることが可能な材料を使用して構成する。リチウムをドーブ・脱ドーブすることが可能な材料としては、熱分解炭素類、コークス類（ピッチコークス、ニードルコークス、石油コークス等）、グラファイト類、ガラス状炭素類、有機高分子化合物焼成体（フェノール樹脂、フラン樹脂等を適当な温度で焼成し炭素化したもの）、炭素繊維、活性炭素等の炭素材料やポリアセチレン、ポリピロール、ポリアセン等のポリマー、 $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ 、 $\text{TiS}_2$ 等のリチウム含有遷移金属酸化物あ

るいは遷移金属硫化物が挙げられる。中でも、炭素材料が適しており、例えば、(002)面の面間隔が0.340nm以下であるような炭素材料、すなわちグラファイトを用いる場合、電池のエネルギー密度が向上する。

#### 【0019】

以上のような正極材料、負極材料は結着剤および導電剤と混練し極板に加工するが、混練する結着剤および導電剤は従来公知のものがいずれも使用可能である。

#### 【0020】

なお、電池の形状は、円筒型、角形、コイン型、ボタン型、大型等の種々の形状にすることができ、正極、負極の態様をそれに応じて変更すればよい。

#### 【0021】

##### 【実施例】

##### (作製したセルの構造)

以下、本発明の実施例を図面を参照しながら説明する。

#### 【0022】

図1に本実施例で用いた円筒型非水電解液二次電池(直径18mm、総高65mm)の縦断面図を示す。この図より明らかなように、セパレータ1を介して、帯状正極板2と負極板3を複数回渦巻状に巻回して、極板群が構成される。正極板2と負極板3にはそれぞれアルミニウム製正極リード板4およびニッケル製負極リード板5を溶接している。極板群の上下にポリエチレン樹脂製底部絶縁板6を装着し、ニッケルメッキした鉄製電池ケース7内に収容し、負極リード板5の他端を電池ケース7の内定面にスポット溶接する。極板群上面にポリエチレン樹脂製上部絶縁板8を載置してから電池ケース7の開口部の所定位置に溝入れし、所定量の非水電解液を注入含浸させる。ポリプロピレン樹脂製ガスケット9を周縁部に装着させたステンレス鋼製の封口板10の下面に正極リード板4の他端をスポット溶接した後、電池ケース7の開口部にガスケット9を介して封口板10装着し、電池ケース7の上縁部をかしめ封口し、電池が完成する。

#### 【0023】

正極は $\text{Li}_2\text{CO}_3$ と $\text{Co}_3\text{O}_4$ を混合し、900℃で10時間焼成して合成した

LiCoO<sub>2</sub> 100重量部に導電材としてアセチレンブラック3重量部、結着剤としてポリ四フッ化エチレン7重量部を混合し、LiCoO<sub>2</sub>に対し1%カルボキシメチルセルロース水溶液100重量部を加え、攪拌混合しペースト状の正極合剤を得た。そして、厚さ30 $\mu$ mのアルミニウム箔を集電体とし、その両面に前記ペースト状正極合剤を塗布し、乾燥後圧延ローラーを用いて圧延を行い、所定寸法に裁断して正極板とした。

## 【0024】

また、負極は以下のように作製した。まず、平均粒径が約20 $\mu$ mになるように粉碎、分級した鱗片状黒鉛と結着剤のスチレン/ブタジエンゴム3重量部を混合した後、黒鉛に対し1%カルボキシメチルセルロース水溶液100重量部に加え、攪拌混合しペースト状負極合剤とした。厚さ20 $\mu$ mの銅箔を集電体とし、その両面にペースト状の負極合剤を塗布し、乾燥後圧延ローラーを用いて圧延を行い、所定寸法に裁断して負極板とした。

## 【0025】

そして、上述のように作製した帯状の正極、負極および厚さ25 $\mu$ mの微多孔性ポリエチレン樹脂製セパレータを渦巻状に巻回し、非水電解液には各実施例において調整したものを用い、これを注液した後密封口した。

## 【0026】

## (実施例1)

(表1)に示した各種非水電解液を用いて作製した電池を本発明の電池1~2とした。(表1)において、本発明の電池5~12のEMC/GBL及びDMC/GBLは体積混合比を示した。VCは2体積%、PCとECはそれぞれ1体積%含有させた。電解質塩の濃度は1.25mol/lとした。

## 【0027】

【表 1】

	溶媒	電解質塩
本発明の電池 1	GBL+VC+PC	LiPF <sub>6</sub>
本発明の電池 2	GBL+VC+PC	LiBF <sub>4</sub>
本発明の電池 3	GBL+VC+EC	LiPF <sub>6</sub>
本発明の電池 4	GBL+VC+EC	LiBF <sub>4</sub>
本発明の電池 5	EMC/GBL (1/1) +VC+PC	LiPF <sub>6</sub>
本発明の電池 6	EMC/GBL (1/1) +VC+PC	LiBF <sub>4</sub>
本発明の電池 7	EMC/GBL (1/1) +VC+EC	LiPF <sub>6</sub>
本発明の電池 8	EMC/GBL (1/1) +VC+EC	LiBF <sub>4</sub>
本発明の電池 9	DMC/GBL (1/1) +VC+PC	LiPF <sub>6</sub>
本発明の電池 10	DMC/GBL (1/1) +VC+PC	LiBF <sub>4</sub>
本発明の電池 11	DMC/GBL (1/1) +VC+EC	LiPF <sub>6</sub>
本発明の電池 12	DMC/GBL (1/1) +VC+EC	LiBF <sub>4</sub>
本発明の電池 13	γ-バレロラクトン+VC+PC	LiBF <sub>4</sub>
本発明の電池 14	α-アセチル-γ-ブチロラクトン +VC+PC	LiBF <sub>4</sub>
本発明の電池 15	α-メチル-γ-ブチロラクトン +VC+PC	LiBF <sub>4</sub>
本発明の電池 16	β-メチル-γ-ブチロラクトン +VC+PC	LiBF <sub>4</sub>
本発明の電池 17	α-アングリカラクトン+VC+PC	LiBF <sub>4</sub>
本発明の電池 18	α-メチレン-γ-ブチロラクトン +VC+PC	LiBF <sub>4</sub>
本発明の電池 19	γ-ヘキサノラクトン+VC+PC	LiBF <sub>4</sub>
本発明の電池 20	γ-ノナノラクトン+VC+PC	LiBF <sub>4</sub>
本発明の電池 21	γ-オクタノラクトン+VC+PC	LiBF <sub>4</sub>
本発明の電池 22	γ-メチル-γ-デカノラクトン +VC+PC	LiBF <sub>4</sub>

【0028】

(比較例 1)

(表 2) に示した各種非水電解液を用いて作製した電池を比較の電池 1 ~ 12 とした。(表 2) において、比較の電池 2 の EC/EMC は体積混合比を示した。VC は 2 体積%、PC と EC はそれぞれ 1 体積% 含有させた。電解質塩の濃度は 1.25 mol/l とした。

【0029】

【表 2】

	溶媒（添加体積比率）	電解質塩
比較の電池 1	EC	LiPF <sub>6</sub>
比較の電池 2	EC	LiBF <sub>4</sub>
比較の電池 3	EC/EMC（1/3）	LiPF <sub>6</sub>
比較の電池 4	EC/EMC（1/3）	LiBF <sub>4</sub>
比較の電池 5	GBL	LiPF <sub>6</sub>
比較の電池 6	GBL	LiBF <sub>4</sub>
比較の電池 7	GBL+VC	LiPF <sub>6</sub>
比較の電池 8	GBL+VC	LiBF <sub>4</sub>
比較の電池 9	GBL+EC	LiPF <sub>6</sub>
比較の電池 10	GBL+EC	LiBF <sub>4</sub>
比較の電池 11	GBL+PC	LiPF <sub>6</sub>
比較の電池 12	GBL+PC	LiBF <sub>4</sub>

## 【0030】

本発明の電池 1～22 および比較の電池 1～12 を環境温度 20℃ で、充放電電流は 300 mA、充電終止電位を 4.1 V、放電終止電位 3.0 V の定電流充放電を行い、3 サイクル後の電池内のガス発生量を測定した結果を（表 3）に示した。

## 【0031】

次に、電池の低温環境下における放電特性を比較した。試験条件は、充電は環境温度 20℃ で上限電圧を 4.2 V に設定して、最大電流 1050 mA で 2 時間 30 分定電流・定電圧充電で行った。放電はこの充電状態の電池を環境温度 20℃ と -20℃ で放電電流 1500 mA、放電終止電位 3.0 V の定電流放電を行った。20℃ における放電容量に対する -20℃ における放電容量の割合を低温環境下での容量維持率とし、その結果を（表 3）に示した。

## 【0032】

さらに、85℃ の環境下に 72 時間電池を放置した後の放電特性を比較した。試験条件は、充電は環境温度 20℃ で上限電圧を 4.2 V に設定して、最大電流 1050 mA で 2 時間 30 分定電流・定電圧充電で行った。放電はこの充電状態の電池を環境温度 20℃ で放電電流 1500 mA、放電終止電位 3.0 V の定電

流放電を行った。電池を 8 5℃に放置する前と後の 2 0℃における放電容量を測定し、放置する前に対する後の放電容量の割合を容量維持率とし、（表 3）に示した。

【 0 0 3 3 】

【表 3】

	ガス量 (ml)	低温環境下での 容量維持率 (%)	高温保存後の 容量維持率 (%)
本発明の電池 1	1. 2	7 5	8 7
本発明の電池 2	1. 3	7 3	8 4
本発明の電池 3	1. 1	7 1	8 5
本発明の電池 4	1. 3	7 0	8 5
本発明の電池 5	1. 5	7 8	8 9
本発明の電池 6	1. 6	7 6	8 7
本発明の電池 7	1. 6	7 8	8 6
本発明の電池 8	1. 7	7 6	8 6
本発明の電池 9	1. 9	8 0	8 9
本発明の電池 1 0	1. 8	7 9	8 8
本発明の電池 1 1	1. 9	7 8	8 8
本発明の電池 1 2	1. 7	7 2	8 9
本発明の電池 1 3	1. 6	7 3	8 3
本発明の電池 1 4	1. 4	7 0	8 2
本発明の電池 1 5	1. 7	7 3	8 4
本発明の電池 1 6	1. 4	7 1	8 0
本発明の電池 1 7	1. 3	7 4	8 1
本発明の電池 1 8	1. 8	7 2	8 2
本発明の電池 1 9	1. 5	7 5	8 2
本発明の電池 2 0	1. 3	7 1	8 3
本発明の電池 2 1	1. 7	7 3	8 1
本発明の電池 2 2	1. 4	7 2	8 0
比較の電池 1	1. 6	- 2 0 度で電解液凍結	6 5
比較の電池 2	1. 7	- 2 0 度で電解液凍結	6 0
比較の電池 3	3. 8	3 5	7 9
比較の電池 4	3. 9	3 2	6 7
比較の電池 5	2 1. 0	2 5	5
比較の電池 6	2 8. 0	2 2	5
比較の電池 7	1. 8	7 2	3 4
比較の電池 8	1. 9	7 0	3 5
比較の電池 9	1 6. 0	3 1	7
比較の電池 1 0	1 8. 0	3 0	7
比較の電池 1 1	1 9. 0	1 9	4
比較の電池 1 2	1 7. 0	1 6	5

【 0 0 3 4 】

（表 3）の、比較の電池 5、6 では G B L が負極で分解された結果、大量の分

解ガスが観測されている。比較の電池 9 ～ 1 2 においても大量の分解ガスが観測されており、P C や E C では負極上に皮膜が形成される速度が非常に遅いため、負極での G B L の分解が十分に抑制できていないことがわかる。それに比べて、本発明の電池 1 ～ 2 2 は V C が負極上に分解生成物による皮膜を迅速に形成するため、負極での G B L 及びラクトン系溶媒の分解が十分に抑制されており、ガス量が大幅に減少している。

## 【 0 0 3 5 】

(表 3) の、比較の電池 1、2 では、E C が低温で凍結するため、 $-20^{\circ}\text{C}$  では全く放電ができなかった。E C に E M C を含有させた比較の電池 3、4 においても、 $-20^{\circ}\text{C}$  で凍結はしなかったものの、低温環境下での容量維持率は 3 5 % 程度と低い。それに比べて本発明の電池 1 ～ 2 2 では、G B L 及びラクトン系溶媒の凝固点が非常に低いことから非常に優れた低温環境下での容量維持率が得られている。

## 【 0 0 3 6 】

(表 3) の、比較の電池 7、8 では、高温条件下に一定時間放置した場合、熱により負極上での V C の重合反応が促進され、負極上に過剰の皮膜が形成される結果、負極でのリチウムイオンの挿入、脱離がスムーズに行われなくなり、高温保存後の容量維持率が非常に低い。それに比べて本発明の電池 1 ～ 4 及び 1 3 ～ 2 2 では、E C や P C が高温条件下での V C の重合反応を抑制するため、高温保存後の容量維持率が非常に優れている。さらに、本発明の電池 5 ～ 1 2 のように E M C や D M C 等の鎖状カーボネート含有させることで、非水電解液の粘度を低下させることができ、低温環境下での容量維持率がより向上することが判明した。

## 【 0 0 3 7 】

以上の結果から、環状カルボン酸エステル及び炭素－炭素不飽和結合を少なくとも一つ有する環状炭酸エステル及び不飽和結合を有しない環状炭酸エステルを含有する非水溶媒に溶質を溶解させた電解質を用いることにより、低温時の充放電特性に優れ、且つ高温条件下に一定時間放置した後も良好な充放電特性を示す非水電解質二次電池を実現できることが判明した。



## 【 0 0 3 8 】

## (実施例 2)

VCは負極上で非常に迅速に重合反応を起こすため、添加量が多すぎる場合、負極上で皮膜が過剰に生成し、低温特性が低下するおそれがある。そこで、VCの含有量について検討した。環状カルボン酸エステルとしてGBL、不飽和結合を有しない環状炭酸エステルとしてPC（1体積%）、電解質塩としてLiBF<sub>4</sub>（1.25mol/l）を用い、VC含有量を変化させたときの低温環境下における放電特性を比較し、その結果を表4に示した。試験条件は、実施例1と同様である。

## 【 0 0 3 9 】

【表 4】

VC含有量 (vol%)	低温環境下での 容量維持率 (%)
0.1	充放電不可
0.5	61
1	71
5	72
10	65
20	60
30	42

## 【 0 0 4 0 】

(表4)より、VCの添加比率が0.1体積%ではGBLの還元分解を抑制する十分な被膜が形成されず、常温であっても充放電反応が十分にできなかった。また、VCの添加比率が30体積%の場合、負極上でVCの還元分解による皮膜が過剰に生成されるため、低温時の容量維持率は低下した。このため、VC添加量は良好な低温特性を示した0.5～20体積%が適当である。

## 【 0 0 4 1 】

## (実施例 3)

次にPCとECの含有量についての検討を行った。環状カルボン酸エステルとしてGBL、炭素-炭素不飽和結合を少なくとも一つ有する環状炭酸エステルと

してVC（2体積％）電解質塩として $\text{LiBF}_4$ （ $1.25\text{mol/l}$ ）を用い、PC及びECの含有量を変化させたときの低温環境下における放電特性と85℃の環境下に72時間電池を放置した後の放電特性を比較し、その結果を（表5）に示した。試験条件は、実施例1と同様である。

【0042】

【表5】

PCもしくはECの含有量	低温環境下での容量維持率（％）	高温保存後の容量維持率（％）
PC（0.1vol％）	74	72
PC（0.5vol％）	73	77
PC（1vol％）	73	84
PC（5vol％）	72	85
PC（10vol％）	70	81
PC（20vol％）	65	78
PC（30vol％）	51	75
EC（0.1vol％）	72	70
EC（0.5vol％）	72	79
EC（1vol％）	70	85
EC（5vol％）	69	84
EC（10vol％）	68	80
EC（20vol％）	65	78
EC（30vol％）	51	74

【0043】

（表5）より、PC、EC共に0.1体積％の含有量であっても高温保存後の容量維持率は比較的良好な値が得られた。ところがPC、ECの含有量が30体積％の場合、高温保存後の容量維持率は僅かに低下しただけであったが、低温環境下での容量維持率は大きく低下した。これは、PCやECの含有率が多くなると低温での伝導度が低下するため、容量維持率が低下したものと考えられる。この結果より、PC、ECの含有量は0.1～20体積％が適当である。

【0044】

なお、本実施例では環状カルボン酸エステル及び炭素－炭素不飽和結合を有する環状炭酸エステル及び不飽和結合を有しない環状炭酸エステルについて一部の

化合物についてのみ記載したが、その他の各化合物についても同様の効果が得られており、本発明はここに記載の実施例に限定されるものではない。

## 【 0 0 4 5 】

## 【発明の効果】

以上のように本発明では、環状カルボン酸エステル及び炭素－炭素不飽和結合を少なくとも一つ有する環状炭酸エステル及び不飽和結合を有しない環状炭酸エステルを含有する非水溶媒に溶質を溶解させた電解質を用いることを特徴とする。炭素－炭素不飽和結合を少なくとも一つ有する環状炭酸エステルは負極上に緻密で強固な皮膜を形成して環状カルボン酸エステルの負極での還元分解を抑制する。また、電池を高温条件下に一定時間放置した場合、炭素－炭素不飽和結合を少なくとも一つ有する環状炭酸エステルが負極上で過剰に皮膜を形成するが、不飽和結合を有しない環状炭酸エステルがこの過剰の皮膜形成を抑制する。その結果、低温時の充放電特性に優れ、且つ電池を高温条件下に一定時間放置した後も良好な充放電特性を示す非水電解質二次電池が実現できる。

## 【図面の簡単な説明】

## 【図 1】

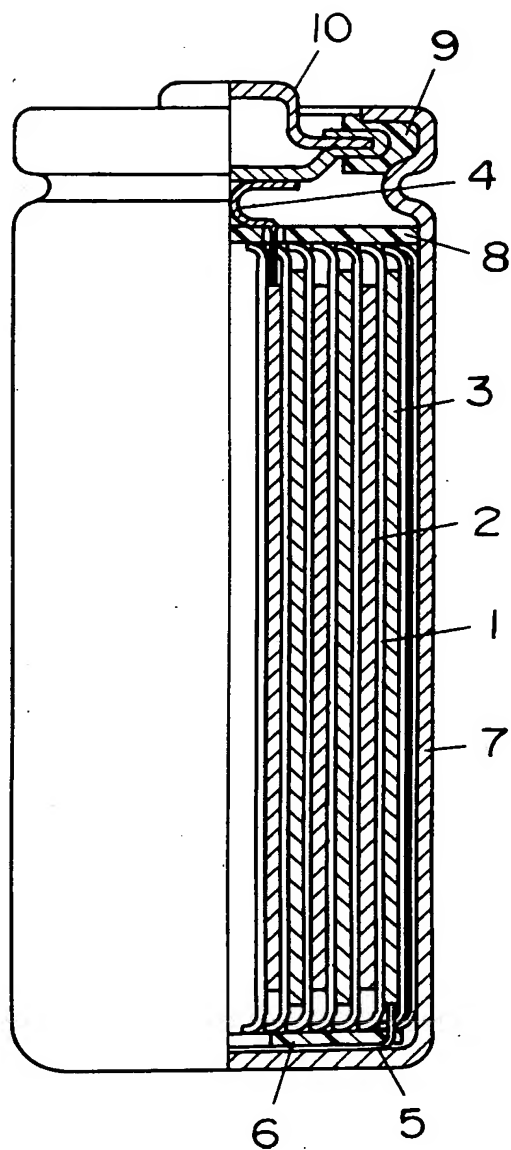
本発明の実施例における円筒型リチウムイオン二次電池の縦断面図

## 【符号の説明】

- 1 セパレータ
- 2 正極版
- 3 負極板
- 4 正極リード板
- 5 負極リード板
- 6 底部絶縁板
- 7 電池ケース
- 8 上部絶縁板
- 9 ガスケット
- 10 封口板

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 エネルギー密度が高く、低温時の充放電特性に優れ、且つ電池を高温条件下に一定時間放置した後も良好な充放電特性を示す非水電解質二次電池を提供する。

【解決手段】 電解液に低温環境下で高電導度を有する環状カルボン酸エステルを用い、環状カルボン酸エステルの還元分解を抑制するために、炭素－炭素不飽和結合を少なくとも1つ有する環状炭酸エステルを含有させ、さらに高温条件下での炭素－炭素不飽和結合を少なくとも1つ有する環状炭酸エステルの過剰な重合反応を抑制するために不飽和結合を有しない環状炭酸エステルを含有させる。

【選択図】 図 1

特2001-019556

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005821]

1. 変更年月日	1990年 8月28日
[変更理由]	新規登録
住 所	大阪府門真市大字門真1006番地
氏 名	松下電器産業株式会社